

moniak schwerer löslich, und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. In heißem Wasser ist er löslich und scheidet sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ab, leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 128—129°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_9N_3O_2$, welche dem Anhydrid eines Trioxims entspricht:

Analyse: Ber. Procente: C 50.3, H 5.38, N 25.15.
Gef. » » 50.5, » 5.58, » 25.24.

Acetat des Anhydrids des Triisonitroso-Methylcyclohexans.

Die eben beschriebene Substanz lieferte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat. Nach einstündigem Kochen wurde das Essigsäureanhydrid durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol verjagt, und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die in feinen farblosen Nadeln sich ausscheidende Substanz besitzt den Schmp. 139—140° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroin.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{11}N_3O_3$:

Ber. Procente: C 51.67, H 5.26, N 20.09.
Gef. » » 51.27, » 5.40, » 20.31.

199. C. Paal: Ueber die Desamidirung des Glutinpeptons.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. April.)

Die Peptone und Propeptone verschiedenartigsten Ursprungs besitzen sämmtlich stark basischen Charakter, welcher sich in der Bildung beständiger, mineralsaurer Salze äussert.

Die eingehender untersuchten Chlorhydrate¹⁾ ebenso wie die brom- und jodwasserstoffsauren Salze sind im Gegensatze zu den freien Peptonen und Propeptonen durch ihre leichte Löslichkeit in abs. Aethyl- bzw. Methylalkohol ausgezeichnet und ermöglichen durch dieses Verhalten ihre Darstellung in reinem Zustande.

Neben den stark basischen Eigenschaften besitzen die Propeptone und Peptone auch Säurecharakter. Sie liefern unter geeigneten Bedingungen beständige, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Metallsalze²⁾;

¹⁾ Diese Ber. 25, 1202, 27, 1827. H. Schrötter, Wiener Monatsh. f. Chem. 14, 612 u. 16, 609.

²⁾ Diese Ber. 27, 1839.

ja es sind sogar Verbindungen darstellbar, in denen Säure und Metall zugleich an Pepton gebunden ist, wie z. B. das von mir vor einiger Zeit beschriebene, in Wasser leicht lösliche, schwefelsaure Albumin-peptonblei¹⁾.

Der Säurecharakter der Peptone kann entweder durch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, COOH, oder durch das Vorhandensein von sauren Iminresten, etwa der Combination .CO. NH. CO. entsprechend, bedingt sein. Der Umstand, dass alle Proteinstoffe bei energischer Hydrolyse ein mehr oder minder complicirtes Gemisch von einfachen Aminosäuren liefern, weist mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass auch in den Zwischenproducten der hydrolytischen Spaltung, den Propeptonen und Peptonen, Carboxylgruppen vorhanden sein werden. Den sicheren Beweis für die Anwesenheit mindestens einer Carboxylgruppe im Propepton- und Peptonomolekül lieferte jedoch erst die von mir festgestellte Thatsache, dass bei der Darstellung der chlorwasserstoffsauren Peptonsalze (des Glutins und Albumins) in Anwesenheit von Alkohol sich Aethylester²⁾ bilden, welche, wie die bekannten Chlorhydrate der einfachen Aminosäureäther, leicht schon durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Alkohol verseift werden. Die Propeptone und Peptone sind also als complicirt zusammengesetzte Aminocarbonsäuren im weiteren Sinne des Wortes aufzufassen. Zur Entscheidung der Frage, ob das oder die basischen Stickstoffatome im Peptonomolekül in primärer, secundärer oder tertiärer Bindung enthalten sind, existirt meines Wissens nur ein Versuch von O. Loew³⁾), der erwähnt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pepton (wahrscheinlich ein Gemisch von Eiweiss-pepton und Propepton) $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs eliminiert wird, welcher demnach in der Aminform vorhanden gewesen sein muss⁴⁾). Ob der nach Elimination des Aminstickstoffs im Pepton verbleibende Stickstoffrest noch basische Eigenschaften zeigt, wurde nicht entschieden.

Da die salpetrige Säure nicht nur ein Reagens auf Amingruppen darstellt, sondern auch eventuell vorhandene basische Iminreste erkennen lässt, so schien es mir lohnend, das Verhalten dieser Säure gegen Peptone etwas eingehender zu verfolgen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das leicht in fast aschefreiem Zustande darstellbare, alkohollösliche Glutinpeptonchlorhydrat, von welchem 3 Präparate in Anwendung kamen.

1) Diese Ber. 27, 1840. 2) Diese Ber. 25, 1208, 27, 1835.

3) Journ. f. prakt. Chem. (N.F.) 31, 134.

4) In der eben erwähnten Notiz führt O. Loew an: »Da bei Behandlung von Pepton mit salpetriger Säure im günstigsten Falle nur $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak entweicht, so« usw. Die Angabe, dass der Stickstoff hierbei als Ammoniak entweicht, beruht wohl nur auf einem Druckfehler.

Die salpetrige Säure gelangte in Form ihres Silbersalzes zur Reaction. Die Verwendung des Silbernitrits bot verschiedene Vortheile; einmal dass sich das Silbersalz infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht in vollkommen reinem Zustande darstellen liess, ferner dass durch Wechselwirkung mit dem Peptonchlorhydrat alles Chlor als unlösliches Chlorsilber entfernt wurde und dass die salpetrige Säure in statu nascendi in Reaction trat.

Die Einwirkung des Silbernitrits auf das in Wasser gelöste, salzaure Glutinpepton geht schon in der Kälte unter starker Gasentwicklung vor sich und wird durch Erwärmung unterstützt. Neben farblosem Gas, das hauptsächlich aus Stickstoff besteht, der sich nach dem Schema: $\text{C.NH}_2 + \text{NOOH} = \text{C.OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bildet, machen sich gegen Ende der Reaction auch rothe Dämpfe bemerkbar, ein Zeichen, dass nicht sämmtliche salpetrige Säure durch das Pepton gebunden wird. Die Entwicklung gasförmigen Stickstoffs weist, in Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten Versuche O. Loew's, mit Sicherheit darauf hin, dass auch im Glutinpepton ein Aminrest enthalten ist. Dass die Gruppe NH_2 nicht als Säureamidrest, CO.NH_2 , im Pepton vorkommt, geht aus der Bildungsweise des letzteren aus Gelatine und Salzsäure (loc. cit.) hervor, wobei jedenfalls der Complex CO.NH_2 unter der Wirkung der Säure in COOH und NH_3 zerfallen würde. Da der im Pepton enthaltene Aminrest, wie nachstehend gezeigt werden soll, stark basischer Natur ist, so kann er auch aus diesem Grunde nur mit einem sauerstofffreien Kohlenstoffatom verknüpft sein. Die Untersuchung des Einwirkungsprodukts der salpetrigen Säure auf Glutinpeptonchlorhydrat ergab, dass in demselben ein Nitrosamin vorliegt. Im Glutinpepton ist also neben der Amingruppe auch ein Iminrest NH enthalten und auch dieser zeigt, wie unten angegeben, basische Eigenschaften; er kann also nicht etwa in der Form CO.NH.CO im Pepton enthalten sein. Ich bezeichne dieses nitrosierte Pepton, in welchem die Amingruppe durch Hydroxyl ersetzt ist, als Desamidonitrosoglutinpepton. (Die Bezeichnung Oxynitrosoglutinpepton wäre ebenfalls anwendbar).

Von besonderem Interesse war es, das Säurebindungsvermögen dieses Körpers im Vergleich zum ursprünglichen Glutinpeptonchlorhydrat kennen zu lernen. Das Desamidonitrosopepton liefert ein beständiges Chlorhydrat, zeigt also noch basische Eigenschaften. Die Basicität kann nur, nachdem die Amingruppe eliminiert wurde und der Iminrest in der Form N.NO seinen basischen Charakter verloren hat, auf der Anwesenheit tertiar gebundenen Stickstoffs im Desamidonitrosopepton beruhen. Da tertiar im Kohlenstoff gebundener Stickstoff durch salpetrige Säure nicht verändert wird, so muss er sich auch im ursprünglichen Pepton vorfinden.

Das Glutinpepton enthält also mindestens 3 Stickstoffatome, von denen eines als :C.NH₂, das andere als :C.NH.C: und das dritte in der Form :C.N^{C:} oder :C.N:C: vorhanden ist.

Die Salzsäurebestimmung des Desamidonitrosopeptonchlorhydrats ergab im Vergleich zum Glutinpeptonchlorhydrat, dass das Säurebindungsvermögen des ersteren fast um die Hälfte geringer war. Um zu entscheiden, ob auch der im Glutinpepton nachgewiesene Iminrest basische Eigenschaften hat, wurde aus dem Desamidonitrosopepton der Nitrosorest entfernt und das so erhaltene Desamidoglutinpepton auf sein Säurebindungsvermögen geprüft. Erwies sich der Säuregehalt des Desamidopeptonchlorhydrats höher wie der des schon erwähnten Desamidonitrosopeptonchlorhydrats, so war damit auch die Basicität des Restes :NH nachgewiesen, denn nur dieser konnte, indem sich Salzsäure an denselben anlagerte, eine Vermehrung der gebundenen Säure im Desamidosalz gegenüber der salzsäuren Nitrosopeptonverbindung bedingen.

Die Elimination der NO-Gruppe liess sich entweder durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Reduction bewerkstelligen. Da Salzsäure möglicherweise eine tiefergreifende Veränderung bewirken konnte, so habe ich die letztere Methode gewählt. Die Gruppe :N.NO musste hierbei intermediär in :N.NH₂ und bei weiterer Wasserdurchzufuhr in :NH und NH₃ gespalten werden. Der Versuch verlief in der erwarteten Weise. Das der Nitrosogruppe beraubte Desamidoglutinpepton wurde in das Chlorhydrat übergeführt, dessen Säuregehalt in der Mitte lag zwischen dem des ursprünglichen Peptonchlorhydrats und dem des Desamidonitrosopeptonchlorhydrats. Dami war die basische Natur der im Desamidopepton und somit auch im Glutinpepton enthaltenen Imingruppe und indirect auch die Basicität der Amingruppe im Pepton nachgewiesen, denn besäße letztere keine basischen Eigenschaften, so hätte der Säuregehalt des salzsäuren Desamidopeptons, in welchem an Stelle des Aminrestes Hydroxyl enthalten ist, ebenso hoch sein müssen wie im ursprünglichen Glutinpeptonchlorhydrat.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial kamen 3 Präparate von salzsäurem Glutinpepton in Anwendung. Die Präparate I und II waren in der von mir angegebenen Weise (loc. cit.) aus Gelatine und Salzsäure dargestellt worden.

I. Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.59, HCl 13.89, C 42.59, H 6.31, N 14.42.
II. * » » » 0.80, » 12.44, » 43.03, » 6.64, » 14.38, 14.29.

(Sämtliche in dieser Mittheilung angeführten Procentzahlen für HCl, C, H und N beziehen sich auf aschefreie Substanz.)

Aus obigen Zahlen ergiebt sich für die Zusammensetzung der freien Peptone abzüglich Asche und Salzsäure folgendes Resultat:

Pepton I.: Procente: C 49.50, H 6.89, N 16.77.

» II.: » » 49.18, » 7.28, » 16.41, 16.33.

Beide Peptonsalze gaben, in Wasser gelöst und mit Ammonsulfat übersättigt, eine geringe Fällung. Sie bestehen demnach nicht ausschliesslich aus salzaurem Pepton, sondern enthalten auch noch etwas Glutinpropeptonchlorhydrat.

Das Präparat II^f war aus dem Peptonsalz II (s. o.) dargestellt worden. Es bestand aus **reinem Glutinpeptonchlorhydrat** im Sinne Kühne's, welches nach einem demnächst zu beschreibenden Verfahren von dem beigemengten Propeptonsalz getrennt wurde.

Die concentrirte, wässrige Lösung des Peptonsalzes III blieb beim Sättigen mit Ammonsulfat vollkommen klar.

III. Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.14, HCl 14.01, H₂SO₄¹⁾ 1.65, C 40.39, H 7.19, N 14.47.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung des freien Peptons:

Procente: C 47.98, H 8.01, N 17.16.

Darstellung der Desamidonitrosoglutinpeptone.

Durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Peptonsalze I und II entstand neben dem Hauptprodukt, dem Desamidonitrosopepton, in geringer Menge ein diesem nahestehender Körper, welcher jedoch leicht infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol von ersterem getrennt werden konnte, während die Desamidonitrosopeptone die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigen, nicht blos in Form ihrer Salze, sondern auch in freiem Zustande sich leicht in abs. Methyl- und Aethylalkohol zu lösen. Die freien Peptone werden dagegen bekanntlich von diesen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen (loc. cit.). Das Peptonsalz III unterschied sich von den Salzen I und II insofern, als durch Einwirkung von salpetriger Säure aus jenem kein in Alkohol unlösliches Nebenprodukt, sondern ein Gemenge zweier Desamidonitrosopeptone entstand, von denen das eine nur in Methylalkohol, das andere in diesem und in Aethylalkohol löslich war. Auf Grund dieses Verhaltens bot ihre Trennung keine Schwierigkeit.

I. Versuch: 15 g salzaures Glutinpepton I wurden in 75 g Wasser gelöst und zu der in einem geräumigen Becherglase befindlichen und auf dem Wasserbade erwärmten Lösung 11 g Silbernitrit

¹⁾ Die gebundene Schwefelsäure hatte sich bei der Trennung von Pepton- und Propeptonsalz unter Verdrängung der äquivalenten Menge Salzsäure an das Peptonsalz angelagert.

(reichlicher Ueberschuss), welches mit kaltem Wasser fein verrieben und zur Entfernung allenfalls vorhandener leichtlöslicher Beimengungen ausgewaschen worden war, in kleinen Anteilen hinzugegeben. Die Einwirkung vollzieht sich unter Gasentwicklung und starkem Aufschäumen. Die entweichenden Gase besitzen einen süßlichen Geruch, welcher an Aethylnitrit erinnert, zu dessen Bildung Gelegenheit gegeben ist, da die angewandten Peptonsalze stets wenigstens theilweise esterifirt sind¹⁾ (loc. cit.). Sollte die Reaction infolge zu raschen Erwärmens oder unvorsichtiger Zugabe von Silbernitrit eine heftige werden, so kann durch Hinzufügen kleiner Mengen Alkohol ein Ueberschäumen der Flüssigkeit verhindert werden. Der Process ist beendet, wenn sich in der Flüssigkeit gelöstes Silber nachweisen lässt. Längeres Erhitzen ist nachtheilig. Man filtrirt vom Chlorsilber und unverbrauchtem Silbernitrit ab, wäscht mit heissem Wasser nach und leitet in die klare, gelbe Lösung Schwefelwasserstoff ein, welcher das gelöste Silber fällt und die theils an dieses, theils an das desamidirte Pepton gebundene salpetrige Säure zerstört. Im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage ist nach kurzwährender Behandlung mit Schwefelwasserstoff stets noch salpetrige Säure nachzuweisen. Man leitet daher in das erwärmte Filtrat so lange Schwefelwasserstoff ein, als sich Trübung von ausgeschiedenem Schwefel bemerklich macht und eine Probe der Lösung (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs) mit Jodkali-Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure noch Blaufärbung zeigt. Das nach vollendeter Zerstörung der salpetrigen Säure erhaltene Filtrat wird 3—4 mal mit Aether extrahirt und der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben ein paar Tropfen eines gelben, dickflüssigen, in dem mehrfachen Volumen Wassers löslichen Oeles von eigenthümlichem Geruch. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, zeigt beim Erhitzen geringe Gasentwicklung und konnte der unbedeutenden Quantität wegen nicht eingehender untersucht werden. Dieses Oel stammt jedenfalls von einem im salzsäuren Pepton enthaltenen, geringfügigen Nebenproduct, das sich aus Gelatine durch tiefergreifende, hydrolytische Spaltung gebildet hat.

Die vom erwähnten Oel befreite, wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingeengt und in das mehrfache Volum abs. Aethylalkohols eingetragen, wobei sich ein flockiger, amorpher Niederschlag ausschied, welcher abfiltrirt und in vacuo bei 100° getrocknet wurde.

¹⁾ Da sich neben Stickstoff auch noch Aethylnitrit entwickelt, so wurde von einer volumetrischen Stickstoffbestimmung vorläufig Abstand genommen. Doch sollen in Zukunft die Versuche mit durch Kochen in wässriger Lösung verseiften Peptonsalzen wiederholt und der auf diese Weise frei von Beimengungen erhaltene Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt werden.

Das alkoholische Filtrat gab auf Zusatz von viel Aether eine reichliche, flockige Fällung, welche nach einigem Stehen an den Gefäßwänden haften blieb, so dass die alkoholisch-ätherische Mutterlauge abgegossen und der Rückstand mit Aether nachgewaschen werden konnte. Der Niederschlag wurde mit abs. Alkohol bei Zimmertemperatur digerirt. Ein geringer Theil blieb ungelöst und wurde nach dem Trocknen in *vacuo* bei 100° mit der ersten, durch Alkohol bewirkten Fällung vereinigt. Die Gesammtausbeute dieses Nebenproductes betrug 2.5 g.

Die alkoholische Lösung des vom erwähnten unlöslichen Nebenproduct befreiten Desamidonitrosopeptons I wurde im luftverdünnten Raum bei 70° erhitzt und das Peptonderivat so in Form einer gelben, spröden, blasigen Masse erhalten, welche sich in absolutem Aethylalkohol in der Kälte vollkommen löslich erwies. Ausbeute 8 g.

Die Substanz ist sehr hyproskopisch, in jedem Verhältniss löslich in Wasser, nur wenig löslich in heissem, absolutem Methylalkohol. Sie wird in neutraler und saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt und zeigt die Biuretreaction.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.53, C 48.78, H 6.80, N 15.01.

Wie schon angeführt, giebt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, wässrige Lösung des Desamidonitrosopeptons mit Jodkalium-Stärkelösung keine Blaufärbung. Sie enthält also keine salpetrige Säure. Ebensowenig konnte gebundene Salpetersäure nachgewiesen werden. Dass aber in dem Körper tatsächlich ein Nitrosamin vorliegt, geht, abgesehen von der gelben Farbe der Verbindung in fester Form und in Lösung, daraus hervor, dass ihre mässig concentrirte, wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt, nach dem Verdünnen mit Wasser und Abkühlen in Jodkalium-Stärkelösung eingetragen, darin augenblicklich Blaufärbung und einen reichlichen, blauflockigen Niederschlag von Jodstärke erzeugt. Durch die heisse Schwefelsäure wird also die Nitrosogruppe — NO in Form von salpetriger Säure abgespalten. Bei Controlversuchen, bei welchen concentrirte Schwefelsäure mit destillirtem Wasser oder mit einer wässrigen Lösung von salzaurem Glutinpepton vermischt und nach dem Verdünnen und Abkühlen zur Jodkalium-Stärkelösung gegeben wurde, trat erst nach einiger Zeit schwache Blaufärbung ein, welche allmählich intensiver wurde.

Wird die mit einem Tropfen Ferrosulfat versetzte wässrige Nitrosopeptonlösung mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, so bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten die charakteristische Braunfärbung.

Das schon erwähnte, in Wasser lösliche, in Methylalkohol schwer, bzw. unlösliche Nebenproduct zeigte einen ziemlich be-

trächtlichen Aschengehalt. Es gibt ebenfalls die Nitrosoreaction und darf als Desamidonitrosopropepton I angesehen werden, denn es entsteht nur aus den Propepton enthaltenden Chlorhydraten I und II, während es aus dem reinen Peptonsalz III nicht erhalten werden konnte.

Analyse: Gef. Procente: Asche 4.42, C 47.08, 46.93, H 6.52, 6.59, N 15.88

Die Substanz zeigt ebenfalls die Biuretreaction und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

II. Versuch: 40 g salzaures Glutinpepton II in 200 g Wasser gelöst und 30 g in Wasser suspendirtes Silbernitrit wurden in der angegebenen Weise zur Einwirkung gebracht. Das vom Niederschlag befreite Filtrat lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether wieder nur eine ganz geringfügige Menge des erwähnten ölichen Nebenproductes. Nach Entfernung des gelösten Silbers und der salpetrigen Säure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde das alkoholösliche Desamidonitrosopropepton II von dem darin unlöslichen Desamidonitrosopropepton I, wie schon angegeben, getrennt und von ersterem 22 g, von letzterem 7 g erhalten, welche in ihren Eigenschaften durchaus den aus dem Glutinpeptonsalz I dargestellten Präparaten glichen.

Desamidonitrosopropepton II.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.58, C 48.41, 48.42, H 6.68, 6.96, N 13.90.

Desamidonitrosopropepton II.

Analyse: Gef. Procente: Asche 3.79, C 46.85, H 6.46, N 15.34.

III. Versuch: 12 g durch Ammonsulfat nicht fällbares Glutinpeptonchlorhydrat III, in 70 g Wasser gelöst, wurden mit 10 g reinem Silbernitrit zur Reaction gebracht. Das Filtrat, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, lieferte wieder nur ein paar Tropfen des ölichen Körpers. Die nach erfolgter Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung wurde von der aus dem Ausgangsmaterial stammenden geringen Menge gebundener Schwefelsäure durch genaues Ausfällen mit reinem Baryhydrat befreit und auf dem Wasserbade eingeengt. Der dickflüssige Rückstand war in absolutem Methylalkohol bis auf wenige amorphe Flocken vollkommen löslich.

Das Filtrat, in *vacuo* auf 70—80° erhitzt, lieferte eine gelbe, leicht zerreibliche, blasige Masse, welche mit kaltem Aethylalkohol digerirt wurde.

Es blieb ein darin unlöslicher Rückstand, von welchem die alkoholische Lösung abgegossen wurde. Das mit Alkohol gewaschene Product löste sich bis auf wenige Flocken in absolutem Methylalkohol. Nach dem Erhitzen der filtrirten Lösung im luftverdünnten Raum auf 80—90° hinterblieben 2.5 g des in Methylalkohol in der Kälte leicht löslichen Desamidonitrosopeptons III als gelbe, poröse, hygroscopische Substanz.

Die äthylalkoholische Lösung, welche das Hauptproduct der Reaction enthält, lieferte nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in *vacuo* bei 60—70° eine gelbe, durchsichtige Masse, welche beim Erhitzen auf 100° weich wurde und sich nicht vom Glaskolben lösen liess. Die Substanz wurde daher nochmals in Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst und die Lösung in das mehrfache Volum Aether eingetropft. Die hygrokopische Fällung, von welcher man die alkoholisch-ätherische Mutterlauge abgießt, nochmals mit Alkohol digerirt, hinterliess wieder einen unlöslichen Rückstand, der von Methylalkohol leicht aufgenommen wurde. Die nach dem Erhitzen in *vacuo* erhaltene Masse betrug 1 g und wurde mit dem methylalkohollöslichen Product (s. o.) vereinigt.

Die äthylalkoholische Lösung gab nach dem Erhitzen im luftverdünnten Raum auf 60—70° 2.5 g äthylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III, als sehr hygrokopische, gelbe, blasige Masse, die sich leicht und vollständig in kaltem Aethyl- und Methylalkohol löste. Die Hauptmenge dieses Körpers war in der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge enthalten, welche leider durch einen unglücklichen Zufall verloren ging.

Methylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III.

Analyse: Gef. Procente: Asche 0.48, C 46.06, H 6.56, N 15.69.

Aethylalkohollösliches Desamidonitrosopepton III.

Analyse: Gef. Proc.: Asche 0.34, C 43.80, 43.94, H 6.91, 7.25, N 16.24, 16.43.

Beide Verbindungen zeigen dasselbe Verhalten wie die (alkohollöslichen) Nitrosamine I und II.

Chlorhydrate der Desamidonitrosoglutinpeptone.

Diese Salze wurden durch Auflösen der freien Nitrosoverbindungen in wenig absolutem Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure in geringem Ueberschuss dargestellt. Beim Eintragen der Lösung in das mehrfache Volum trocknen Aethers fallen die Salze in Form äusserst hygrokopischer, käsiger Flocken aus, die sich zu einer zähen Masse zusammenballen, von welcher die Alkohol-Aethermischung abgegossen wird. Um die Chlorhydrate in trockenem Zustande zu erhalten, werden sie nach abermaligem Lösen in absolutem Alkohol in *vacuo* auf 60—70° erhitzt, wobei sie nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels in eine gelblich gefärbte, leicht zerreibliche, blasige Substanz von grösster Hyproskopicität übergehen. Erhitzt man bis gegen 100°, so sintern die Salze und verwandeln sich in eine gummiähnliche, durchsichtige Masse, die fest an den Gefäßwänden haftet. In manchen Fällen ist 2—3 maliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether nöthig, ehe es gelingt, die Salze in die leicht zerreibliche, poröse Form überzuführen.

Chlorhydrat aus dem alkohollöslichen Desamidonitrosopepton I,
durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 7.69.

Chlorhydrat aus dem alkohollöslichen Nitrosaminderivat II,
dreimal gelöst und gefällt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 7.50

Chlorhydrat aus dem äthylalkohollöslichen Nitrosopepton III.
Einmalige Fällung mit Aether.

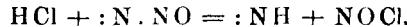
Analyse: Gef. Procente: H Cl 10.06.

Chlorhydrat aus dem methylalkohollöslichen Desamidonitrosopepton III, zweimal mit Aether gefällt.

Analyse: Gef. Procente: H Cl 8.39

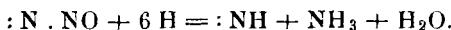
Sämmtliche Salze lösen sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, daher ging auch das in Äthylalkohol nur wenig lösliche, methylalkohollösliche Desamidonitrosopepton III, in Äthylalkohol suspendirt, nach Zusatz der alkoholischen Salzsäure sofort in Lösung.

Da nicht ausgeschlossen war, dass schon durch Zusatz der alkoholischen Salzsäure zu den gelösten Nitrosopeptonen eine wenigstens theilweise Abspaltung des Nitrosorestes in Form von NOCl erfolgt, so wurden die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen auf salpetrige Säure bezw. Nitrosylchlorid oder Äthynitrit geprüft, immer mit negativem Resultat. Werden aber die Salze bei Gegenwart freier Säure längere Zeit erhitzt, dann findet eine derartige Spaltung statt. So lieferte z. B. das methylalkohollösliche Desamidonitrosopepton III ein Chlorhydrat, das nach wiederholtem Erhitzen seiner alkoholischen Lösung, die eine Spur Säure enthielt, nur mehr einen Gehalt von 4.25 pCt Salzsäure besass. Offenbar war in diesem Falle ein Theil der gebundenen Salzsäure mit dem Nitrosaminrest in Reaction getreten:



Desamidoglutinpepton.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, lässt sich der im Desamidonitrosopepton enthaltene Nitrosorest durch Einwirkung von Salzsäure in der Wärme eliminiren. Eine tiefergreifende Wirkung der Säure ist aber dabei nicht ausgeschlossen. Es wurde daher mit Erfolg versucht, das Nitrosamin auf wässrigem Wege durch Reduction in Imidbase und Ammoniak zu spalten:



Als geeignetes Reduktionsmittel erwiesen sich granulirtes Zink und verd. Schwefelsäure, welche den grossen Vortheil boten, dass sich nach beendigter Einwirkung sämmtliche in Lösung vorhandenen, anorganischen Substanzen vollständig entfernen liessen, wodurch allein die Isolirung des reinen Desamidopeptons ermöglicht wurde. 6 g

alkohollösliches Desamidonitrosopepton II wurden in 50 g Wasser gelöst, 10 g granuliertes Zink hinzugegeben und in kleinen Anteilen verdünnte Schwefelsäure zufliessen gelassen. Die Reduction verläuft unter Erwärmung, die durch Kühlen mit Wasser gemässigt wird. Im ersten Stadium der Einwirkung besass die Lösung reducirende Eigenschaften. Eine Probe schwärzte ammoniakalische Silberlösung, ein Zeichen, dass das Nitrosamin in ein secundäres Hydrazin übergegangen war. Bei längerer Dauer des Reductionsprocesses zeigte sich diese Reaction nicht mehr.

Nach ungefähr 12 stündigem Stehen ist die ursprünglich gelbe Lösung nahezu farblos geworden. Zu der vom unangegriffenen Zink abgegossenen Flüssigkeit giebt man reine Baryhydratlösung, bis keine Fällung mehr erfolgt und die Reaction deutlich alkalisch ist. Dadurch werden Zinksulfat und Schwefelsäure als unlösliches Zinkhydroxyd und Baryumsulfat gefällt. Es wird vom Niederschlag abfiltrirt, dieser gut ausgewaschen und das gesammte Filtrat bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches auf dem Wasserbade schwach erwärmt (nicht über 50°). Hierauf entfernt man den gelösten Baryt durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Das von Baryum und Schwefelsäure freie Filtrat wurde auf dem Wasserbade concentrirt. Der Rückstand war bis auf wenige Flocken in abs. Methylalkohol löslich. Das in *vacuo* auf 80—90° erhitzte Filtrat lieferte das Desamidopepton II als hygrokopische, schwach gelb gefärbte, poröse Masse.

Analyse: Gef. Procente: Asche 1.55, C 48.07, H 6.93, N 14.41.

Das Desamidopepton war selbst in heissem Aethylalkohol nur wenig und unvollständig löslich. Durch Elimination des Nitrosorests war somit eine Verminderung der Löslichkeit eingetreten; denn während das Nitrosaminderivat sich sehr leicht in kaltem Methyl- und Aethylalkohol löst, wird die Imidbase nur mehr von ersterem Lösungsmittel aufgenommen. Da das Desamidopepton bei nochmaligem Lösen in absolutem Methylalkohol einen geringen Rückstand hinterliess, so wurde die davon abfiltrirte Flüssigkeit im luftverdünnten Raum zur Trockne gebracht. Die Substanz erwies sich nun in Methylalkohol in der Kälte klar löslich. Die Analyse zeigte, dass durch diese weitere Reinigung keine Änderung in der Zusammensetzung der Substanz hervorgebracht worden war.

Analyse: Gef. Procente: C 48.08, H 7.02, N 14.51.

Das Desamidopepton gab, wie zu erwarten, keine Reaction auf salpetrige Säure; es zeigt die Biuretreaction und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Salzaures Desamidoglutinpepton

wurde wie die schon beschriebenen Desamidonitrosopeptonchlorhydrate dargestellt. Die freie Base in Aethylalkohol suspendirt, ging auf

Zusatz von alkoholischer Salzsäure unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung. Diese wird in viel Aether eingetragen und der Niederschlag nach nochmaligem Lösen und Fällen in absolutem Aethylalkohol aufgenommen und das gelöste Salz durch Erhitzen auf 65° in vacuo in feste Form übergeführt. Das Chlorhydrat wurde so als sehr hygroskopische, gelbliche, poröse Masse erhalten.

Analyse: Gef. Procente: HCl 9.66

Es war somit im Vergleich zum Nitrosopepton II (mit 7.50 pCt. HCl) eine Erhöhung des Säurebindungsvermögens eingetreten.

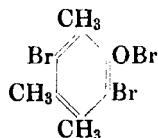
Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf die Peptone der genuinen Eiweisskörper ausgedehnt werden.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Dr. W. Schilling, und meinem derzeitigen, Dr. H. Apitzsch, sage ich für ihre eifrige und sachkundige Unterstützung auch an dieser Stelle besten Dank.

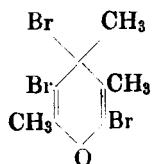
200. K. Auwers: Ueber Dibrompseudocumenolbromid und analoge Verbindungen.

(Eingeg. am 11. April.)

Für das Tribromderivat von der empirischen Formel $C_9H_9Br_3O$, welches durch energische Bromirung von Pseudocumenol gewonnen wird¹⁾, batte ich die Formel



als möglich hingestellt. Dieses Schema schien mir vor allem der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des Körpers besser Rechnung zu tragen als die verschiedenen Formeln, die man der Verbindung ertheilen konnte unter der Annahme, dass sie zur Klasse der Zincke-schen Ketobromide gehöre. Dem gegenüber hat Zincke²⁾ die letztere Auffassung bevorzugt und der Substanz die Formel



¹⁾ Diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910.

²⁾ Diese Berichte 28, 3125.